



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 33 841 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 61 K 7/135**

⑳ Aktenzeichen: 197 33 841.0  
㉔ Anmeldetag: 5. 8. 97  
㉕ Offenlegungstag: 11. 2. 99

DE 197 33 841 A 1

㉑ Anmelder:  
Till, Lothar, Dr., 10315 Berlin, DE; Göbe, Matthias,  
12587 Berlin, DE

㉒ Vertreter:  
Kolberg, P., Dipl.-Jur. Pat.-Ing. Dr.jur., Pat.-Anw.,  
12555 Berlin

㉓ Erfinder:  
Till, Lothar, Dr., 10315 Berlin, DE; Günther, Dirk,  
12587 Berlin, DE; Göbe, Matthias, 12435 Berlin, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Mittel zur oxidativen Behandlung menschlichen Haares

⑤7 Die Erfindung betrifft Mittel in fester Form zur oxidativen Behandlung von Haaren.  
Die neuen erfindungsgemäßen Mittel enthalten als Träger des Aktivsauerstoffs mindestens eine organische Peroxyverbindung aus der Stoffklasse der gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder der Oxycarbonsäuren oder der ungesättigten Dicarbonsäuren oder der aromatischen Dicarbonsäuren.

DE 197 33 841 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Bleichen und Blondieren menschlichen Haars mit dermatologischen Vorteilen gegenüber den bisher hierfür verwendeten anorganischen Peroxiverbindungen.

Vorgeschlagen wird hierzu eine neuartige Kombination von Komponenten zur oxidativen Behandlung menschlichen Haars, die, in gewohnter Weise in Wasser angerührt, für sich allein oder zusammen mit Wasserstoffperoxid angewendet werden kann.

Alle bekannten Haarbehandlungsmittel aus der Stoffklasse der anorganischen Peroxidverbindungen beruhen auf der oxydierenden Wirkung von naszierendem Sauerstoff auf die in der Haarstruktur eingelagerten Farbpigmente. Die bekanntesten Aktivsauerstoff abgebenden Mittel für die Haarbehandlung sind neben dem Wasserstoffperoxid selbst: Persulfate, Percarbonate und -carbamide, Perborate und Peroxide, vor allem die meist gut wasserlöslichen des Ammoniums, Kaliums, Natriums und Magnesiums.

Bleichung, Aufhellung und Blondierung sowie Färbung menschlichen Haars sind stets mit Einwirkungen auf das Keratin des Haars verbunden. Schädigungen können in Abhängigkeit von der Art der oxidativen Mittel, ihrer Wechselwirkung untereinander und anderen Faktoren, vor allem dem Grad der Alkalität, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung entstehen.

Anorganische Peroxidverbindungen sind nicht nur sehr reaktionsfreudige Substanzen; ihre biologische Wirksamkeit beruht auch darauf, daß sie starke Elektrolyte sind, sobald sie in wäßrige Lösung oder Suspension kommen.

Der Entwickler von Rezepturen mit dermatologischer Wirksamkeit ist stets vor die Aufgabe gestellt, möglichst günstige Behandlungseffekte bei geringstmöglicher Belastung des Haars zu erzielen. Andererseits aber setzt sich eine moderne Rezeptur zur oxidativen Haarbehandlung aus einer Vielzahl funktionell begründeter Komponenten zusammen, deren Wechselwirkungen nur noch durch trial and error zu beurteilen sind, und dementsprechend gibt es in der Patentliteratur eine große Zahl unterschiedlicher Vorschläge zur Erzielung möglichst günstiger und Ausschaltung nachteiliger Effekte.

Zahlreiche vorgeschlagene Lösungen betreffen den Einsatz von pflegenden Bestandteilen in Rezepturen von Haarbehandlungsmitteln, wie von Eiweißhydrolysaten (EP 036 926), Kerotose (DE 23 33 518), Polypeptide mit hohem Arginingehalt oder Arginin selbst (US 3 997 659), Aminosäuren, wie D,L-Valin (DE 35 41 485), Carbonsäurepolymere und deren Aluminiumsalze (DE 35 34 287), Amoniumcyanat (DE 24 32 614), Ginsengextrakte (DE 41 26 429), Rückfettungsmittel (EP 0 574 696).

Da die Haar- und Kopfhautbeanspruchung während der Behandlungsphase anfangs ungefähr proportional mit der Einwirkungszeit des Aktivsauerstoffs verläuft, dann aber deutlich bis gegen Ende der Behandlung immer stärker zunimmt, wird versucht, diesem Effekt durch Bleichbeschleuniger (sogenannten Aktivatoren) entgegenzuwirken, wie z. B. in DE 29 41 511, und DE 26 24 690.

Bemerkenswert und aufschlußreich ist der Versuch, ganz ohne Einsatz der harten anorganischen Sauerstoffträger auszukommen, dafür auf die reaktionsbeschleunigende Wirkung von Ammoniumionen in ungewöhnlich hoher Konzentration und einen sehr niedrigen Alkalitätswert von nur pH = 8,6 ... 8,8 zu setzen, und als einzige Quelle für den Aktivsauerstoff das zum Gebrauch zugesetzte wäßrige Wasserstoffperoxid (DE 6 09 796) zu benutzen.

Der entgegengesetzte Versuch wird in der US 3 997 659 vorgeschlagen. Man arbeitet mit dem als am stärksten wirk-

sam eingestuftes Ammoniumpersulfat bei außergewöhnlich hohen Alkalitätswerten (bis pH 10,5 ... 11), erhält ungewöhnlich hohe Entwicklungsraten des Aktivsauerstoffs und kommt mit deutlich kürzeren Einwirkungszeiten aus.

Nach unseren Versuchen tritt im mittleren Alkalitätsbereich jedoch bereits merklich Ammoniumsalz-Zersetzung und damit die Entwicklung des toxischen gasförmigen Ammoniaks auf, der u.E. die Wirksamkeit der zugesetzten Haar- und Hautpflegemittel in Frage stellt.

Um Irritation der Kopfhaut während der Haaraufhellung völlig zu vermeiden, oder doch auf ein geringes Maß zu verkleinern, finden sich in der aktuellen Patentliteratur auch Vorschläge, auf die Verwendung von naszierendem Sauerstoff, gleich aus welchen Quellen, ganz zu verzichten.

In der US 5 580 549 wird der Anspruch erhoben, die Melaninproduktion des Haars durch Derivate der 2-Hydroxybenzoesäure zu unterdrücken.

In der US 5 164 185 wird eine Rezeptur mit Kaffeesäure in alkalischer Lösung - als wasserlösliches Salz - als Depigmentierungskomponente der Rezeptur vorgeschlagen.

Möglicherweise den Beginn einer neuen Ära stellt der Vorschlag des US 5 578 296 dar, das Melanin des Haars durch Bakterien der Spezies *Basidiomycetes* auf biologisch schonende Weise abbauen zu lassen. Da dies ein rein biochemischer Vorgang ist, ist zu vermuten, daß derartige Behandlungsverfahren langwieriger als die klassischen chemischen Verfahren sind.

Andere Rezepturvorschläge sprechen dafür, daß die klassischen oxidativen Haar- und Hautbehandlungsmittel nach wie vor das Mittel der Wahl sind. Ein Beispiel hierfür ist EP 692 408, wo die Grundrezeptur Ammonium- und Kaliumpersulfat enthält.

So wünschenswert das Ausführen von Bleich- und Blondierungsprozessen am menschlichen Haar unter den schonenden Bedingungen in der Nähe des Neutralpunktes (pH = 7) ist, so kann man nicht umhin, dem Fakt Rechnung zu tragen, daß das Idealziel möglichst kurzer Einwirkungszeiten schon deswegen nicht zu erreichen ist, weil die Zerfallsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxid und seiner Derivate stark pH-Wert-abhängig ist und zur hinreichend raschen oxidativen Wirkung in der Regel bei pH-Werten bis herauf zu 9,5 gearbeitet werden muß. Zusätze oberflächenaktiver Substanzen können Grenzflächenreaktionen der Haaroberfläche zwar erleichtern, aber die Rate der Sauerstoffabgabe nicht vergrößern.

Die Wirksamkeit eines modernen oxidativen Mittels zur Haarbehandlung hängt also im wesentlichen von zwei Faktoren ab:

1. Wie wird für eine über die gesamte Behandlungszeit ausreichend hohe Konzentration an naszierendem Sauerstoff gesorgt, und
2. wird dieser Sauerstoff direkt an die zu behandelnde Oberfläche gebracht?

Das am besten theoretisch wie praktisch untersuchte Aktivsauerstoff-abgebende System ist das System Wasserstoffperoxid - Wasser. (Diese Ergebnisse lassen sich auf das Verhalten der Derivate des Wasserstoffperoxids übertragen.)

Bei gegebener Temperatur ist die in einer bestimmten Zeitspanne entwickelte Menge freien Sauerstoffs vor allem abhängig vom pH-Wert der wäßrigen Lösung, aber die Geschwindigkeit dieser Gleichgewichtseinstellung kann durch äußere Faktoren stark beeinflußt werden. Dieser katalytisch bewirkte Zerfall des Wasserstoffperoxids ist seit Beginn unseres Jahrhunderts gut untersucht und z. B. in der Monographie "Hydroxide Peroxide", W.C. Schump; N.C.: Satterfield und R.L. Wendworth, Reinhold Publ., New York, (Amer.

Chem. Soc.) 1955, ausführlich behandelt. Die Aufgabe, aus diesen Erkenntnissen ein gut funktionierendes System für den vorgesehenen Zweck zu machen, wird dadurch erschwert, daß ein Vielstoff-System vorliegt, dessen Bestandteile teilweise in Wasser gelöst, teilweise aber als Suspension, von Wasserhüllen umgebene Teilchen, vorliegen.

Wie unklar diese Zusammenhänge sind, zeigt z. B., die Verwendung des Begriffs "Aktivator". In DE 29 41 511 wird dieser Ausdruck für einen Komplex der Rezeptur einer Haarbleichrezeptur verwendet, der aus den Sauerstoffträger Kalium- und Natriumpersulfat neben anderen Komponenten in kleinerem Anteil besteht. Erwartet hätte man unter dem Terminus "Aktivator" aber einen katalytisch wirkenden Zusatz zur Beschleunigung der Sauerstofffreisetzung aus dem Reservoir der Träger des Aktivsauerstoffs.

In der Praxis der oxidativen Haar- und Hautbehandlung findet man deshalb eine andere Lösung des Problems. Man arbeitet bewußt mit einem großen Überschuß an Peroxidverbindungen, so daß in allen Phasen der Behandlung reichlich freier Sauerstoff zur Verfügung steht. Genauere Betrachtung zeigt aber, daß auch hierdurch das Problem relativ langer Einwirkungszeiten nicht gelöst werden kann. Schon aus Gründen der bequemen Handhabbarkeit und der Sicherheit des Anwenders arbeitet man mit dickflüssigen, thixotropen Suspensionen, und in der zweiten Hälfte der Behandlung des Haars läßt die Entwicklung freien Sauerstoffs deutlich nach, weil stets erst Feststoff gelöst werden muß, damit sich freier Sauerstoff aus der Lösung entwickeln kann. Dieser Löseprozeß wird zunehmend zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion, also letztlich der Freisetzung naszierenden Sauerstoffs.

Zudem muß man bedenken, daß eine moderne Rezeptur zur oxidativen Haar- und Hautbehandlung bis zu 15 Komponenten enthält, die alle ihre dermatologische Funktion haben, so daß die Reaktionsmöglichkeiten eines einzelnen bestimmten Teilchens naturgemäß kleiner sind als in einem System mit nur wenigen Spezies.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde:

1. Die Erweiterung des bisherigen Angebots an Trägern aktiven Sauerstoffs, um die Gruppe von Peroxide-derivaten von Carbonsäuren, die beständig sind und gute dermatologische Eigenschaften haben, zudem biologisch gut abbaubar und in aquaten Systemen verträglich sind und
2. einen Regelmechanismus für die beschleunigte der Abgabe freien Sauerstoffs während des Gebrauchs, der oxidativen Behandlung von Haar und Haut, aufzufinden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Salze von Peroxycarbonsäuren für Bleich-, Blondier-, Aufhell- und Entfärbeprozesse gut eignen; wenn gute Wasserlöslichkeit und Lagerbeständigkeit im trocknen Zustand gegeben sind.

Unerwartet war der Befund, daß sich ein Regelmechanismus finden läßt, der die Freisetzung von naszierendem Sauerstoff in gewünschter Weise beeinflusst. Seine drei Komponenten erfüllen simultan die Funktionen des pH-Regulators, pH-Puffers und Katalysators zur Beschleunigung der Sauerstofffreisetzung. Damit wird den organischen Trägern von Aktivsauerstoff ein neues Anwendungsfeld erschlossen, denn bisher dachte der Fachmann beim Begriff "organische" Peroxyverbindungen unwillkürlich an sehr wirksame, aber ätzende Desinfektionsmittel vom Typ der Peressigsäure.

Zur Beurteilung der korrosiven Wirkung auf menschliches Haar wurden entfettete in vitro-Haarproben in einer 8%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung und in einer

8%igen wäßrigen Lösung von Magnesiummonoperoxiphthalat (MMPP), gebleicht und nach 10, 20, 30, 40 und 60 Minuten unter dem Mikroskop betrachtet. Beide Proben wurden etwa gleich schnell gebleicht. Die Einwirkung der Mittel auf die Haaroberfläche aber erfolgte offenbar nach unterschiedlichen Mechanismen.

In der Wasserstoffperoxidlösung geschieht der Angriff bevorzugt entlang der Kanten der Haarsprossen; in der MMPP-Lösung gleichmäßiger über die gesamte Haaroberfläche.

Bei Einwirkungszeiten ab 40 Minuten werden Haarschädigungen sichtbar. Diese erfolgen bei  $H_2O_2$ -Einwirkung bevorzugt anisotrop in radialer Richtung, gefolgt von grabenförmigen Abtragungen in axialer Richtung. Die Einwirkung des MMPP erfolgt mehr isotrop, ohne erkennbare Zentren, und bei sehr langen Einwirkungszeiten beginnen sich die Bilder beider Einwirkungen mehr und mehr zu ähneln.

Eine typische Grundrezeptur besteht aus  
 30 Masse-% Magnesiummonoperoxiphthalat  
 10 Masse-% Natriumcarbonat calciniert  
 10 Masse-% Natriumdihydrogenphosphat  
 0,05 Masse-% Eisen-II-gluconat.

Die restliche Hälfte der Rezeptur besteht aus den üblichen Zusätzen unterschiedlicher Funktion. Dieses Feststoffgemisch kann entweder in Pulverform oder granuliert für sich oder zusammen mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung angewendet werden.

#### Patentansprüche

1. Mittel in fester Form zur oxidativen Behandlung von Haaren, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Träger des Aktivsauerstoffs mindestens eine organische Peroxyverbindung enthalten.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Peroxyverbindungen aus der Stoffklasse der gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder der Oxy-carbonsäuren oder der ungesättigten Dicarbonsäuren oder der aromatischen Dicarbonsäuren eingesetzt werden.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Calcium- und Aluminiumsalze gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren oder der Oxy-carbonsäuren oder der ungesättigten Dicarbonsäuren oder der aromatischen Dicarbonsäuren eingesetzt werden.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise die Salze der Monoperoximalonsäure, der Monoperoxibernsteinsäure, der Peroxyglycolsäure, der Peroximilchsäure, der Peroximal-einsäure und der Monoperoxiphthalsäure eingesetzt werden.
5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die "Grundrezeptur", der sauerstoffabgebende Komplex, 30 bis 60 Masse-% der Gesamt-rezeptur beträgt.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des sauerstoffabgebenden Komplexes an der Gesamt-rezeptur vorzugsweise ca. 50 Masse-% beträgt.
7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgabe aktiven Sauerstoffs während der Haar- oder Hautbehandlung durch bestimmte, die Alkalität und Kinetik der Sauerstoffabgabe beeinflussende Stoffkombinationen so beeinflusst wird, daß der normalerweise eintretende Abfall der Freisetzung naszierende Sauerstoffs in der zweiten Hälfte der Behandlungszeit zum großen Teil vermieden wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese Beeinflussung der Sauerstofffreisetzung durch die Kombination Erdalkali/Alkalicarbonat-Alkaliphosphat Eisen-II-gluconat erfolgt.
9. Mittel nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumdihydrogenphosphat verwendet werden.
10. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtanteil des Dreikomponentengemisches, der die Sauerstoffabgabe bewirkt und reguliert, in der Grundrezeptur 30-50, vorzugsweise 40 Masse-% beträgt.
11. Mittel nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Masseverhältnis der drei Komponenten untereinander 3 Masse-Teile der Peroxiverbindung zu je einem Masseteil des Erdalkali/Alkalicarbonats und Alkaliphosphats beträgt.
12. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisen-II-gluconat-Zusatz 10 bis 600 ppm Fe beträgt.
13. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz an Eisen-II-gluconat vorzugsweise ca. 50 ppm Fe beträgt.
14. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Literatur zur Haaraufhellung bekannten Zusätze zur Grundrezeptur in einem Masseanteil von 80 bis 20% eingehen.
15. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß diese Rezepturbestandteile vorzugsweise einen Masseanteil von 50% haben.
16. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß den Feststoffrezepturen erforderlichenfalls Wasserstoffperoxidlösung der üblichen oder geringerer Konzentration zugesetzt werden können.
17. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Feststoffgemisch erforderlichenfalls granuliert werden kann.

40

45

50

55

60

65

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**